

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of
M. OHATA, et al.

Serial No.: To be assigned

Art Unit: To Be Assigned

Filed: Concurrently herewith

Examiner: To Be Assigned

For: Electricity Accumulating Element

TRANSMITTAL

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

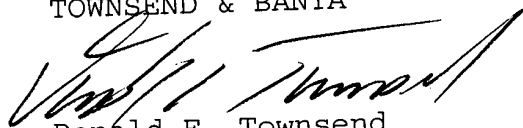
Sir:

In accordance with the provisions of 37 CFR 1.55 and the requirements of 35 U.S.C. 119, attached hereto is a certified copy of the priority application, Japanese Patent Application No. 2002-290300 filed October 2, 2002.

It is respectfully requested that applicant be granted the benefit of the filing date of the foreign application and that receipt of this priority document be acknowledged in due course.

Respectfully submitted,

TOWNSEND & BANTA



Donald E. Townsend
Reg. No. 22,069

TOWNSEND & BANTA
601 Pennsylvania Ave., N.W.
Suite 900, South Building
Washington, D.C. 20004
(202) 220-3124

Date: September 30, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 日
Date of Application:

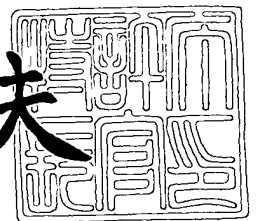
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 0 3 0 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 0 3 0 0]

出 願 人 日 本 ペ イ ン ト 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 3 1 4 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 02-00158

【提出日】 平成14年10月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 5/40

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 大畑 雅史

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 津島 宏

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 岡 毅

【特許出願人】

 【識別番号】 000230054

 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

 【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095382

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

 【識別番号】 100086597

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蓄電素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 対の電極と、該電極間に挟持される誘電体薄膜及び固体電解質薄膜とを備える蓄電素子であって、

前記誘電体薄膜が金属酸化物薄膜であることを特徴とする蓄電素子。

【請求項 2】 前記金属酸化物薄膜の厚さが 1 nm 以上 100 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の蓄電素子。

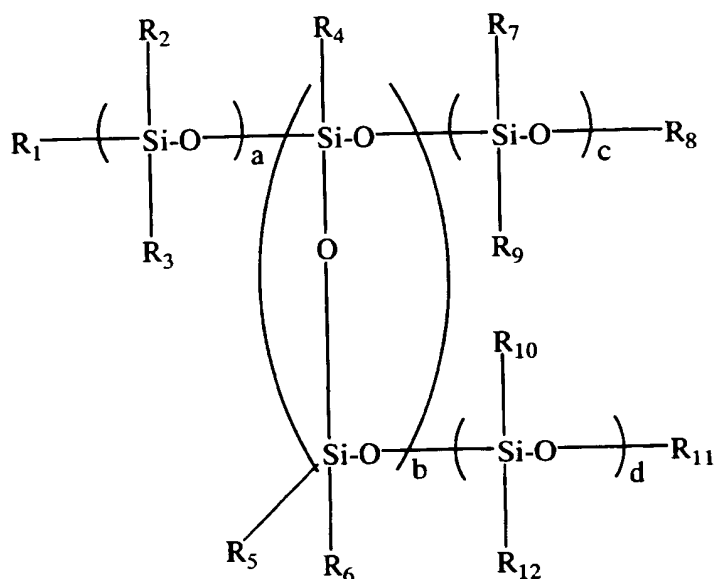
【請求項 3】 前記金属酸化物薄膜がクロム酸化物薄膜であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の蓄電素子。

【請求項 4】 前記クロム酸化物薄膜が、クロム窒素酸化物薄膜を 400℃ 以上 800℃ 以下の温度で熱処理して得られるものであることを特徴とする請求項 3 に記載の蓄電素子。

【請求項 5】 前記固体電解質薄膜が、含ケイ素化合物を 200℃ 以上の温度で焼成して得られる薄膜であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の蓄電素子。

【請求項 6】 前記含ケイ素化合物が、有機溶剤に可溶なポリシラン及び以下の一般式で表わされる化学構造を有するシリコーンのうちの少なくともいずれか一方を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の蓄電素子。

【化 1】



〔式中、 R_1 から R_{12} は、炭素数1～10のハロゲンまたはグリシジルオキシ基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、炭素数1～8のアルコキシ基からなる群から選択される基であり、同一でも異なってもよい。 a 、 b 、 c および d は0を含む整数であり、 $a + b + c + d \geq 1$ を満たすものである。〕

【請求項7】 前記含ケイ素化合物が、ケイ素化合物と、過酸化物及びベンゾフェノン骨格を有するベンゾフェノン誘導体のうち少なくともいずれか一方の化合物とをさらに含むことを特徴とする請求項6に記載の蓄電素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、1対の電極間に誘電体薄膜及び固体電解質薄膜を有する蓄電素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

Si-Si結合を主構造とするポリシランのようなケイ素化合物に、ヨウ素やフッ化アンチモンなどの電子受容性の高い化合物を作用させることにより、導電

性が発現することが報告されている（例えば、非特許文献1）。

【0003】

また、蓄電素子を全固体化する方法として、ポリエチレンオキシドなどの極性高分子に、例えば硫酸リチウムや過塩素酸リチウムといったアルカリ金属塩を分散させた固体電解質とよばれる高分子材料を電解質に用いる方法が知られている。

【0004】

【非特許文献1】

シンセティック・メタル、94巻、299頁、1998年

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ヨウ素やフッ化アンチモンなどの電子受容性の高い化合物を用させたポリシラン導電材料は、不安定であり、空気中での取扱いが困難であるため、産業上有用な、エネルギー素子、センサー、トランジスタに代表されるような電子デバイスへの利用はできなかった。

【0006】

また、高分子固体電解質の場合、イオン伝導度そのものが液体やゲル状の電解質よりも小さいため、これを用いた電池は実用電池としての仕様を満たすものではなかった。

【0007】

本発明の目的は、静電容量の大きい蓄電素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、1対の電極と、該電極間に挟持される誘電体薄膜及び固体電解質薄膜とを備える蓄電素子であり、誘電体薄膜が金属酸化物薄膜であることを特徴としている。金属酸化物薄膜としてはクロム酸化物薄膜が好ましい。また、クロム酸化物薄膜は、クロム窒素酸化物薄膜を400℃以上800℃以下の温度で熱処理して得られるものであることが好ましい。

【0009】

その他の金属酸化物薄膜としては、リチウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、イットリウム、イリジウム、インジウム、カドミウム、ガドリニウム、ガリウム、金、銀、ケイ素、ゲルマニウム、コバルト、サマリウム、ジルコニウム、スズ、ストロンチウム、セルシウム、セリウム、セレン、タンゲステン、炭素、タンタル、チタン、鉄、テルル、銅、鉛、ニオブ、ニッケル、白金、バナジウム、パラジウム、マンガン、ビスマス、モリブデンなどの酸化物が挙げられる。これらのうち2種以上の金属の合金の酸化物でもよい。

【0010】

金属酸化物薄膜の厚さは、1 nm以上100 nm以下であることが好ましい。金属酸化物薄膜の厚さが1 nm未満であると、導通する場合がある。

また100 nm越えると、静電容量が小さくなりすぎる場合がある。

【0011】

本発明によれば、1対の電極間に、金属酸化物薄膜が設けられることにより、静電容量の大きな蓄電素子とすることができる。

本発明においては、1対の電極間に、さらに固体電解質薄膜が設けられている。本発明における固体電解質薄膜としては、含ケイ素化合物を200℃以上の温度で焼成して得られる薄膜が挙げられる。含ケイ素化合物の焼成温度は、さらに好ましくは300℃以上、1500℃以下である。

【0012】

含ケイ素化合物としては、有機溶剤に可溶なポリシラン及びシリコン化合物のうちの少なくともいずれか一方を含むものが挙げられる。好ましくは、ポリシランとシリコン化合物の両方を含むものが挙げられる。

【0013】

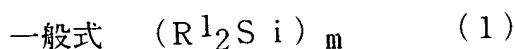
以下、ポリシラン及びシリコン化合物について説明する。

<ポリシラン>

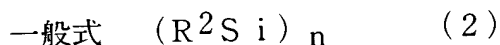
本発明で用いられるポリシランとしては、Si-Si結合を有する直鎖状、環状、分岐状のシラン化合物であれば特に限定されない。また、一般にポリシリンと呼ばれる化合物もこの中に含まれる。

【0014】

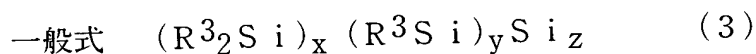
ここで、ポリシランとは、化学構造において主となる骨格構造が、



(式中、 R^1 は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシル基、水酸基、水酸基含有フェニル基、アミノ基またはシリル基を表す。 m は、2～10000である。)で示される直鎖状ポリシランおよび環状ポリシラン、主となる骨格構造が、



(式中、 R^2 は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシル基、水酸基、水酸基含有フェニル基、アミノ基またはシリル基を表す。 n は、4～10000である。)で示されるシリコンネットワークポリマー、ならびに主となる骨格構造が、



(式中、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシル基、水酸基、水酸基含有フェニル基、アミノ基またはシリル基を表す。 R^3 は、全てが同一でも或いは2つ以上が異なってもよい。 x 、 y および z の和は、5～10000である。)で示されるシリコンネットワークポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種のポリマーである。

【0015】

上記一般式(1)、(2)、(3)で示されるポリシランにおいて、アルキル基、アリールアルキル基のアルキル部分およびアルコキシル基のアルキル部分としては、直鎖状、環状または分岐状の炭素数1～14、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6の脂肪族炭化水素基が挙げられる。アルケニル基としては、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する1価の直鎖状、環状または分岐状の炭素数1～14、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6の脂肪族炭化水素基が挙げられる。アリール基およびアリールアルキル基のアリール部分としては、少なくとも1つの置換基を有していてもよい芳香族炭化水素が挙げられ、好ましくは少なくとも1つの置換基を有していてもよいフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アリール基およびアリールアルキル基のアリール部分の置換基は、特には制限されないが、アルキル基、アルコキシ

ル基、水酸基およびアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

【0016】

本発明に用いるポリシランは、Si 原子に直接結合した水酸基（シラノール基）を少なくとも 1 つ有しても良い。本発明に用いるポリシランは、1 分子当たり、Si 原子に直接結合した水酸基を平均 1 以上有しても良い。このような水酸基の含有割合は、Si 1 原子当たり、通常平均 0.01～3 程度であり、好ましくは平均 0.1～2.5 程度、より好ましくは平均 0.2～2 程度、特に好ましくは平均 0.3～1.5 程度である。

【0017】

また、ポリシランに水酸基を導入する方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、ハロシラン類を脱ハロゲン縮重合させる方法などにおいて、縮重合反応終了時に水を添加することにより容易に行うことができる。

【0018】

また、上記ポリシランを、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中または空气中で、300℃以上に熱処理して得られる Si-Si 結合を含むケイ素系高分子を用いることもできる。

【0019】

また、ポリシランとしては、ネットワーク構造を有するシリコンネットワークポリマーが好ましく用いられる。

また、ポリシリンとしては、特開 2001-48987 号公報に挙げられたネットワーク状ポリシランを用いることができる。すなわち、トリハロシランを非プロトン性溶媒中で Li 塩及び金属ハロゲン化物の共存下に Mg または Mg 合金を作用させることにより形成したネットワーク状ポリシランを用いることができる。

【0020】

本発明において使用するポリシランとしては、重量平均分子量が 1000 以上のものが好ましい。重量平均分子量が 1000 未満であると、耐薬品性や耐熱性などの膜特性が不十分な場合がある。さらに好ましい重量平均分子量としては、

1000～10000であり、さらに好ましくは1000～20000である。

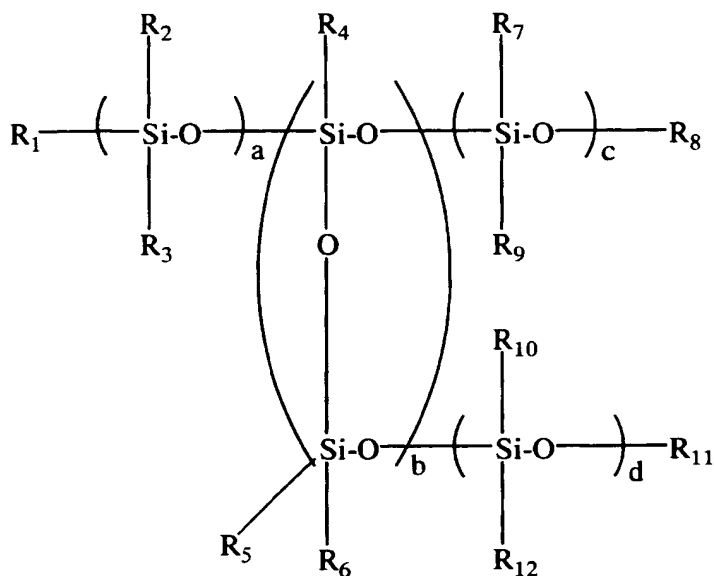
【0021】

<シリコン化合物>

本発明で使用するシリコン化合物としては、

【0022】

【化2】



【0023】

[式中、 R_1 から R_{12} は、炭素数1～10のハロゲンまたはグリシジルオキシ基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、炭素数1～8のアルコキシ基からなる群から選択される基であり、同一でも異なってもよい。 a 、 b 、 c および d は0を含む整数であり、 $a + b + c + d \geq 1$ を満たすものである。]で示されるものが挙げられる。

【0024】

このシリコン化合物が有する、脂肪族炭化水素基の具体例として、メチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、トリフルオロプロピル基、グリシジルオキシプロピル基などの鎖状のもの、およびシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基のような脂環式のものなどが挙げられる。また、芳香族炭化水素基の具体例として、フェニル基、 p -トリル基、ビフェニル基な

どが挙げられる。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、オクチルオキシ基、*tert*-ブトキシ基などが挙げられる。

【0025】

上記の $R_1 \sim R_{12}$ の種類および a 、 b 、 c 、 d の値は特に重要ではなく、ポリシランおよび有機溶媒と相溶し、膜が透明なものであれば特に限定されない。相溶性を考慮した場合には、使用するポリシランが有する炭化水素基と同じ基を有していることが好ましい。例えば、ポリシランとして、フェニルメチル系のものを使用する場合には、同じフェニルメチル系またはジフェニル系のシリコン化合物を使用することが好ましい。また、 $R_1 \sim R_{12}$ のうち、少なくとも2つが炭素数1～8のアルコキシ基であるような、1分子中にアルコキシ基を2つ以上有するシリコン化合物は、架橋剤として利用可能である。そのようなものとしては、アルコキシ基を15～35重量%含んだメチルフェニルメトキシシリコンやフェニルメトキシシリコンなどを挙げることができる。

【0026】

また、含ケイ素化合物には、ケイ素化合物と、過酸化物及びベンゾフェノン骨格を有するベンゾフェノン誘導体のうち少なくともいずれか一方の化合物とがさらに含まれていてもよい。

【0027】

また、本発明における固体電解質薄膜としては、上記のものに限定されるものではなく、例えば、二酸化マンガ、導電性高分子、例えばポリピロールなどからなる薄膜が挙げられる。

【0028】

本発明において固体電解質薄膜の厚さは、特に限定されるものではないが、1nm以上、100000nm以下であることが好ましい。

本発明において、電極に用いることができる金属としては、リチウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、イットリウム、イリジウム、インジウム、カドミウム、ガドリニウム、ガリウム、金、銀、クロム、ケイ素、ゲルマニウム、コバルト、サマリウム、ジルコニウム、スズ、ストロンチウム、セルシウム、セリウム、セレン、タンゲステン、炭素、タンタル、チタン、鉄、テルル

、銅、鉛、ニオブ、ニッケル、白金、バナジウム、パラジウム、マンガン、ビスマス、モリブデンなどが挙げられる。これらのうち2種以上の金属の合金でもよい。また、金属酸化物薄膜については、上記金属または合金の酸化物を用いることができる。

【0029】

また、電極に用いることができる導電性有機化合物としては、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセン、ポリチアジル、ポリパラフェニレンサルファイド、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)、ポリフルオレンなどの導電性高分子や、それらの誘電体、または芳香族アミン誘導体やその多量体などが挙げられる。これらの導電性有機化合物は、単独あるいはヨウ素などのドーピング剤を混合した状態で用いることができる。

【0030】

本発明における蓄電素子は、1対の電極間に所定の電圧または電流を印加して充電することができる。充電後は、充電器を取り外して、負荷を介して閉回路とすることにより電源として用いることができる。

【0031】

【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0032】

<実施例1>

最表面から順にクロム窒素酸化物薄膜(厚さ20nm)とクロム薄膜(厚さ15nm)が交互に5層積層した導電性のクロム化合物薄膜基板を、500℃で2時間加熱処理して熱処理基板を得た。この熱処理基板の最表面からの深さ方向の組成分析をX線光電子分光法により分析したところ、最表面には膜厚が約20nmのクロム酸化物(Cr:O=約1:1)の薄膜が存在することが確認された。また、最表面は、1MΩ以上の抵抗を示す絶縁体であった。

【0033】

次に、この熱処理基板の上に、ポリメチルフェニルシラン 2 重量部、シリコーン T S R-165 (GE 東芝シリコーン製、ポリアルキルフェニルシロキサン) 1 重量部、B T T B-25 (日本油脂製、3, 3', 4, 4'-テトラ- (ターブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン) 0.3 重量部、及び界面活性剤 R-08 (大日本インキ化学工業製) 約 100 分の 1 重量部を、暗所にてアニソールに溶解させたケイ素化合物溶液を塗布し、乾燥した。その後、550℃で 30 分間焼成して固体電解質薄膜を作製した。

【0034】

次に、この固体電解質薄膜の上に、アルミニウムを真空蒸着してアルミニウム／ケイ素化合物薄膜 (固体電解質薄膜) ／クロム酸化物 (誘電体薄膜) ／導電性クロム化合物の構造からなるサンドイッチ型のテストセル (見かけの電極面積: 0.15 cm²) を作製した。

【0035】

上記の工程で得られたテストセルについて、100 Hz における静電容量を L C R メーターで測定したところ、0.23 μF であった。単位面積当たりの静電容量を表 1 に示す。

【0036】

<実施例 2>

固体電解質薄膜として、ケイ素化合物薄膜に代えて、二酸化マンガン薄膜を形成する以外は、上記実施例 1 と同様にしてサンドイッチ型テストセルを作製した。なお、二酸化マンガン薄膜は、公知の方法を用いて作製することができる。

【0037】

上記の工程で得られたテストセルについて、100 Hz における静電容量を L C R メーターで測定したところ、0.23 μF であった。単位面積当たりの静電容量を表 1 に示す。

【0038】

<比較例>

導電性のクロム化合物薄膜基板を、熱処理せずにそのまま用いる以外は、上記実施例 1 と同様にしてサンドイッチ型テストセルを作製した。

【0039】

上記の工程で得られたテストセルについて、100Hzにおける静電容量をLCRメーターで測定したところ、 $0.05\mu\text{F}$ であった。単位面積当たりの静電容量を表1に示す。

【0040】

【表1】

	単位面積当たりの静電容量 (μF)
実施例1	1.5
実施例2	1.5
比較例	0.1

【0041】

表1に示す結果から明らかなように、本発明に従う実施例1及び実施例2のテストセルは、比較例のテストセルに比べ、大幅に静電容量が高くなっていることがわかる。

【0042】

【発明の効果】

本発明によれば、静電容量の大きい蓄電素子とすることができる。本発明の蓄電素子は、各種電子機器部品として広く利用することができ、産業上の利用価値は非常に高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 静電容量の大きい蓄電素子を得る。

【解決手段】 1 対の電極と、該電極間に挟持される誘電体薄膜及び固体電解質薄膜とを備える蓄電素子であって、誘電体薄膜が、クロム酸化物薄膜などの金属酸化物薄膜からなり、好ましくはその厚さが 1 n m 以上 1 0 0 n m 以下であり、4 0 0 ℃以上 8 0 0 ℃以下の温度で熱処理して得られるものであり、また上記固体電解質薄膜が、含ケイ素化合物を 2 0 0 ℃以上の温度で焼成して得られる薄膜であることを特徴としている。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 0 3 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 0 0 5 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

氏 名

日本ペイント株式会社